

## الفصل الثالث

---

### طرق تحديد ميكانيكيات التفاعلات العضوية

---

ويتضمن هذا الفصل:

1.3 الدراسات الكيناتيكية (الحركية).

2.3 الدراسات غير الحركية.

### 1-3 الدراسات الكيناتيكية (الحركية) Kinetic studies

ترتبط حركية التفاعلات الكيميائية بعدة متغيرات أهمها: التركيز، درجة الحرارة والزمن، وعليه يمكن القول أن هناك علاقة كمية تربط سرعة التفاعل بتركيز المواد المتفاعلة، وذلك عند درجة حرارة معينة.

إن سرعة التفاعل أو معدل سرعة التفاعل يمكن أن يقاس عن طريق معرفة أو قياس معدل اختفاء المواد المتفاعلة، أو معدل تكون النواتج، وهذا ما يمكن أن يُستدل عليه بتغيير تركيز المواد المتفاعلة أو النواتج مع الزمن.

### 1-1-3 تفاعلات الدرجة الأولى First order reactions

في تفاعلات الدرجة الأولى تعتمد سرعة التفاعل على تركيز إحدى المواد المتفاعلة، في حين لا يؤثر تغيير تركيز باقي المواد على سرعة التفاعل، وبافتراض أن المادة A هي المادة التي تعتمد سرعة التفاعل على التغيير في تركيزها فإن:

$$\text{Rate} = -d[A]/dt \propto [A]$$

$$\therefore \frac{-d[A]}{dt} = K[A]$$

حيث K يعرف بثابت التفاعل.

إن المعادلة السابقة وبشكلها التفاضلي (Differential) يصعب استخدامها وبإجراء عملية التكامل (Integration) نحصل على الصيغة الآتية:

$$\frac{-dc}{dt} = K C$$

وباعتبار أن تركيز المادة A عند الزمن t يساوي C.

$$\therefore -\ln C = K t + Z \quad \dots\dots\dots(1)$$

حيث Z ثابت.

إنَّ المعادلة السابقة لها صيغة المعادلة الخطية، مع الأخذ في الاعتبار أنه عند الزمن  $t = 0$  . فإن تركيز المادة المتفاعلة A هو التركيز الابتدائي للمادة A ، والذي يمكن أن نرسم له بالرمز  $C^\circ$  . وبالتعويض في المعادلة 1:

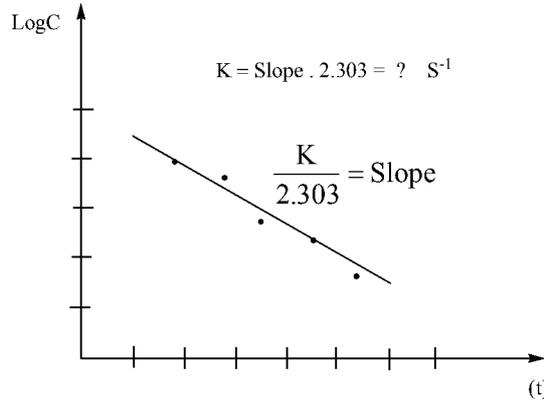
$$Z = -\text{Ln } C^\circ$$

$$\text{Ln } C = -K t + \text{Ln } C^\circ \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$\therefore \text{Log } C = -K t / 2.303 + \text{Log } C^\circ \quad \dots\dots\dots(3)$$

ويمكن معرفة ما إذا كان التفاعل المدروس يتبع تفاعلات الدرجة الأولى عن طريق رسم قيم  $\text{Log } C$  مقابل  $t$  كما في الشكل 8، فإذا تم الحصول على خط مستقيم يمكن القول أن التفاعل المدروس هو تفاعل من الدرجة الأولى، ومن أشهر الأمثلة على تفاعلات الدرجة الأولى والتي يمكن تطبيقها عملياً، هو تفاعل التحلل بالمذيب للمركب tert-butyl chloride والذي يجري في محلول مائي للأسيتون.

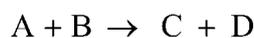
وكما هو ملاحظ من المعادلة السابقة يمكن تتبع تقدم التفاعل عن طريق تتبع تكون حمض الهيدروكلوريك (HCl)، ومنه يمكن تحديد معدل التفاعل بعد فترات زمنية مختلفة.



الشكل (8) : يوضح العلاقة الخطية بين  $t$  و  $\text{Log } C$  للتفاعلات من الدرجة الأولى.

### 2-1-3 : تفاعلات الدرجة الثانية Second order reactions

في تفاعلات الدرجة الثانية يعتمد معدل سرعة التفاعل على تركيز جزيئتين من المواد المتفاعلة، وبالتالي فإن هناك حالتان لتفاعلات المرتبة الثانية، إحدى هذه الحالات هي التي يكون فيها تركيز المادة A مساوياً لتركيز المادة B، والحالة الثانية هي التي تكون فيها المادتين A، B تمثلان نفس المادة المتفاعلة، وبشكل عام إذا افترضنا التفاعل الآتي:



فإن:

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= d[A] / dt \propto [A] [B] \\ \therefore -d[A] / dt &= K [A] [B] \end{aligned}$$

إذا أُجري التفاعل باستخدام تراكيز متساوية من المادتين A و B، وإذا كان تركيز المادة A عند الزمن t هو C وهذا يعني أن تركيز المادة B عند نفس الزمن t هو أيضاً C (كون هذا التفاعل ثنائي الجزيئية)، وبناءً على ذلك يمكن كتابة معادلة المعدل كما يلي:

$$-dc / dt = K C^2$$

وتكامل هذه المعادلة يعطي المعادلة الآتية:

$$I / C = K t + I \dots\dots\dots(4)$$

حيث أن I ثابت.

وبافتراض أن (0 = t) فإن:

$$I = I / C$$

وبالتعويض في المعادلة (4) نحصل على الآتي:

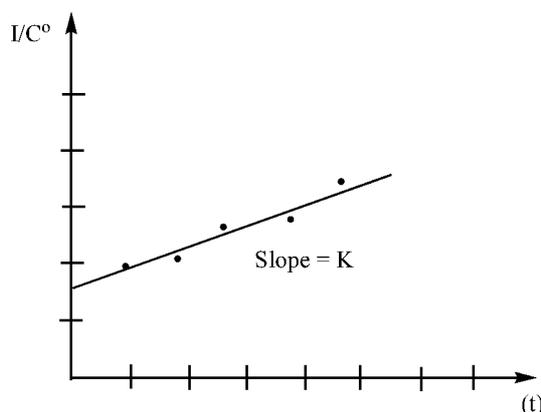
$$I / C = K t + I / C^\circ \dots\dots\dots(5)$$

ومنها:

$$K = \frac{C^\circ - C}{C \cdot C^\circ} \cdot \frac{I}{t} \dots\dots\dots(6)$$

■ طرق تحديد ميكانيكيات التفاعلات العضوية ■

إن رسم العلاقة بين  $t$  و  $I/C$  يعطي خطاً مستقيماً، وبحساب ميل هذا الخط نحصل على قيمة الثابت  $K$ ، كذلك من التقاطع مع المحور الممثل لقيم  $I/C$  نحصل على قيمة  $I/C^0$ .

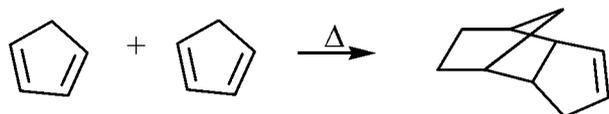


الشكل (9) يوضح العلاقة الخطية بين  $t$  و  $I/C^0$  لتفاعلات من الدرجة الثانية

إن من أبسط الأمثلة على تفاعلات الدرجة الثانية، والتي يمكن تطبيقها عملياً هو تفاعل يوديد الميثان مع إيثوكسيد الصوديوم في الوسط الكحولي.



كذلك من ضمن الأمثلة على التفاعلات ثنائية الجزيئية هو التفاعل المتضمن لإضافة جزيئة البننادايين الحلقي إلى نفسها بطريقة تفاعل ديلز - الدر (Diels-Alder) كما هو موضح فيما يلي:



أما الحالة الثانية للتفاعلات ثنائية الجزيئية فهي التي يكون فيها تركيز المادتين المتفاعلتين  $A$  و  $B$  غير متساوي وهنا بافتراض أن  $[A]$  هو تركيز المادة  $A$  و  $[B]$

■ ■ الفصل الثالث ■ ■

هو تركيز المادة B، فإن الشكل التفاضلي لمعادلة معدل السرعة تكون على النحو الآتي:

$$\text{Rate} = -\frac{d[A]}{dt} = K[A][B]$$

وبإجراء التكامل وإعادة ترتيب المعادلة، وبافتراض أن التراكيز المولارية الابتدائية للمادتين A ، B هي  $[A_0]$  و  $[B_0]$  ، نحصل على المعادلة الآتية:

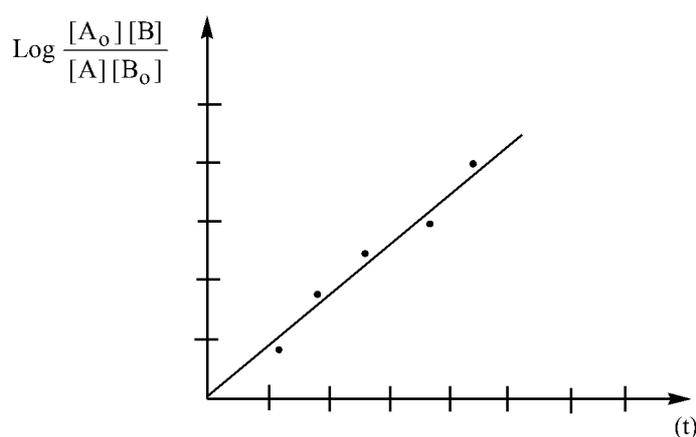
$$\frac{2.303}{[B_0] - [A_0]} \text{Log} \frac{[A_0][B]}{[A][B_0]} = Kt$$

ويرسم قيم  $\text{Log} \frac{[A_0][B]}{[A][B_0]}$  مقابل الزمن t، نحصل على خط مستقيم له ميل

يعادل القيمة  $\frac{2.303}{K [B_0] - [A_0]}$  أي أن:

$$\text{Slope} = \frac{2.303}{K [B_0] - [A_0]}$$

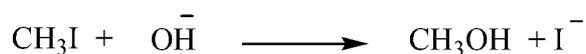
ومن هذه المعادلة يمكن حساب قيمة K.



الشكل (10) يوضح العلاقة الخطية للتفاعلات من الدرجة الثانية

■ ■ طرق تحديد ميكانيكيات التفاعلات العضوية ■ ■

ومن ضمن الأمثلة على تفاعلات الدرجة الثانية من هذا النوع هو التفاعل الحادث بين أيون الهيدروكسيل ويوديد الميثيل.



وهنا تكون معادلة معدل السرعة كما يلي:

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{I}]}{dt} = -\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{I}][\text{OH}^-]$$

**Other order reaction**

**3-1-3 تفاعلات ذات رتب أخرى**

لنفترض التفاعل غير العكسي الآتي:



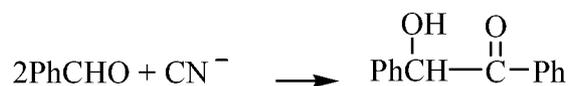
وعليه يمكن كتابة معادلة معدل السرعة لهذا التفاعل كما يلي:

$$\text{Rate} = k [\text{A}]^x [\text{B}]^y [\text{C}]^z \dots\dots\dots$$

إن قيم الأسس ( x، y، z ) ليس من الضروري أن تساوي 1 أو 2 ، بل يمكن أن تساوي الصفر أيضاً.

تعتبر تفاعلات الدرجة الثالثة ليست نادرة، وإنما توجد العديد من التفاعلات التي تطابق هذه المرتبة، نذكر منها تكاثف بنزوين للبنزالدهيد والذي يمكن تمثيله بالمعادلة الآتية:

■ ■ الفصل الثالث ■ ■



والذي وجد أن معادلة معدل السرعة له كما يلي:

$$\text{Rate} = K [\text{PhCHO}]^2 [\text{CN}^-]$$

أي أن هذا التفاعل ذو مرتبة ثلاثة، ثنائية بالنسبة للبنزالدهيد وأحادية بالنسبة لأيون السيانيد.

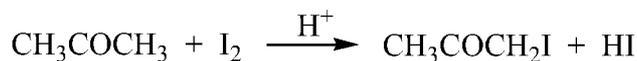
إن التفاعلات رباعية الجزيئية (Fourth order) تعتبر نادرة، ومن الأمثلة على هذا النوع من التفاعلات، هو تفاعل كانيزارو (Cannizzaro reaction) للفورمالدهيد.



ومن الدراسات الكيناتيكية وباستخدام معدلات عالية من تركيز القاعدة، وجد أن معادلة معدل السرعة كما يلي:

$$\text{Rate} = K[\text{HCHO}]^2 [\text{OH}]^2$$

وهذا يشير إلى أن هذا التفاعل يعتبر رباعي الجزيئية، وهو ثنائي الجزيئية لكل من المواد المتفاعلة ومن ضمن الأمثلة على التفاعلات ذات المرتبة الصفرية لإحدى المواد المتفاعلة، والموجودة في المعادلة هو ما يحدث في تفاعل الهالجنة المحفزة حامضياً للأستيتون باستخدام اليود (Acid-Catalyzed iodination).

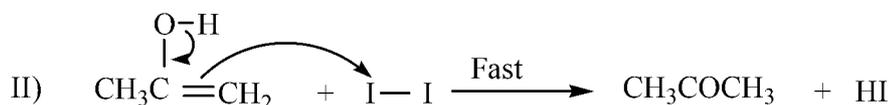
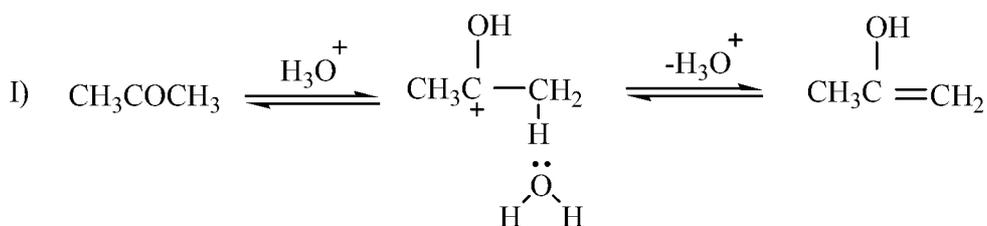
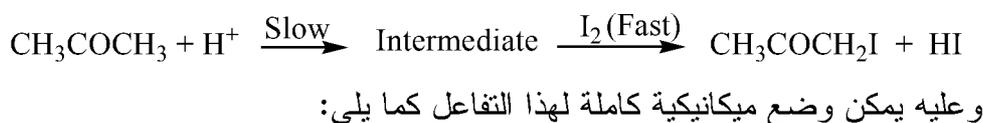


والذي يمكن كتابة معادلة معدل السرعة له كما يلي:

$$\text{Rate} = K[\text{CH}_3\text{COCH}_3] [\text{H}^+]$$

■ ■ طرق تحديد ميكانيكيات التفاعلات العضوية ■ ■

ومن هذه المعادلة يتضح أن التفاعل ثنائي الجزيئية بشكل عام، ولكنه صفري الجزيئية (Zero order) بالنسبة لليود، وهذا يمكن أن يعطينا معلومة مفادها أن الخطوة البطيئة لهذا التفاعل تتضمن جزيئية الأسيون والعامل الحفاز فقط، أما اليود فإنه يرتبط بجزيئية الأسيون في خطوة سريعة.

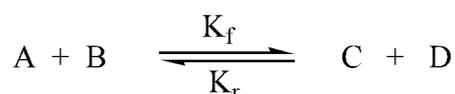


### Reversible reactions

### 4-1-3 التفاعلات العكسية

في كل الأمثلة السابقة، والتي تمت دراستها تم افتراض أن تكون التفاعلات غير عكسية، وهذا الافتراض صحيح ومطابق للكثير من التفاعلات العضوية، ولكن ليس بالطبع لكل التفاعلات.

ولتوضيح ما يحدث في حالة التفاعلات العكسية نفترض التفاعل الآتي:



وعليه تكون معادلة معدل التفاعل كما يلي:

$$\text{Rate} = \frac{-d[A]}{dt} = K_f[A][B] - K_r[C][D]$$

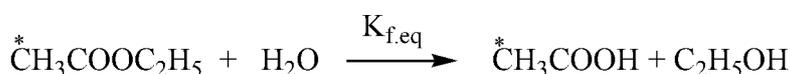
ومن هذه المعادلة يمكن القول أنه في المراحل المبكرة من التفاعل (أي بداية التفاعل)، لا يكون للجزء الثاني من المعادلة ( $-K_r[C][D]$ ) أهمية كبيرة، وذلك لأن تراكيز المواد C و D لا تزال منخفضة جداً، وعندما يصل هذا التفاعل إلى حالة الاتزان (Equilibrium) فإنه في هذه المرحلة لا تكون هناك تغيرات كبيرة في تراكيز المواد الداخلة والناجمة، وهذا يعني أن (A+B) لا تزال تتحول إلى (C+D) وفي نفس الوقت فإن (C+D) تتحول إلى (A+B) عبر التفاعل العكسي وبنفس المقدار من ناحية التراكيز، ولهذا سميت هذه الحالة بالاتزان (أي نفس الكميات من المواد الداخلة تتحول إلى مواد ناتجة والعكس صحيح)، وبالتالي فعند الوصول إلى حالة الاتزان، لا يكون هناك تغيرات إضافية في تراكيز كل المواد الموجودة في التفاعل، وعليه فإن:

$$\begin{aligned} \frac{-d[A]}{dt} &= \text{Zero} \\ \therefore K_f[A][B] &= K_r[C][D] = 0 \\ [A][B] / [C][D] &= K_f / K_r \end{aligned}$$

وهنا يجب التذكير بأنه في حالة التفاعلات التي تتضمن حالة اتزان، غالباً ما يستعان بتقنيات وطرق تعتمد على استخدام النظائر، وذلك لتعيين معدل سرعة التفاعل، ومن الأمثلة على ذلك تفاعل التحلل المائي لأسيتات الإيثيل.



إن قيمة  $K_{f.eq}$  يمكن تعيينها عن طريق جعل التفاعل يصل إلى حالة اتزان معروفة التراكيز للمواد الداخلة والناجئة، ومن ثم وباستخدام أسيتات الإيثيل الموسومة نظرياً في مجموعة الميثيل، ومتابعة معدل سرعة تكون حمض الخليك المحتوي على النظير يمكن تحديد قيمة  $K_{f.eq}$ .

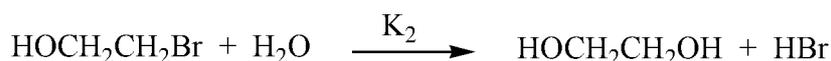


### Consecutive reactions

### 5-1-3 التفاعلات المتعاقبة

#### (The steady state approximation)

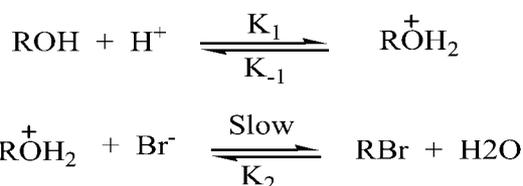
تتضمن العديد من التفاعلات العضوية عدة خطوات لتكوين الناتج، وهذه الخطوات ما هي إلى تفاعلات تسبق التفاعل الأخير الذي يعطي الناتج النهائي، وفي بعض الحالات قد تمتلك المادة الوسيطة الناتجة من هذه التفاعلات استقرارية كافية تمكن من فصلها، أو تتبع تكوينها، وكمثال على ذلك التفاعل الآتي:



ففي هذا المثال أمكن فصل ومتابعة تكون البروموهيدرين الناتج من الخطوة الأولى، والذي هو نفسه يعتبر المادة المتفاعلة في الخطوة الثانية.

إن من ضمن التفاعلات التي درست لتوضيح تأثير الخطوات السابقة للخطوة البطيئة على معدل التفاعلات المحتوية على أكثر من خطوة، هي تفاعلات الكحولات مع حمض الهيدروبروميك (HBr)، والتي ينتج عنها بروميدات الألكيل.

■ ■ الفصل الثالث ■ ■



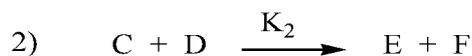
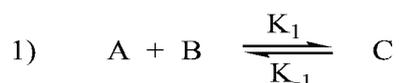
إن معدل التفاعل الكلي هو عبارة عن معدل تفاعل الخطوة الثانية، والتي تعتبر هي الخطوة البطيئة (R.D.S)، كذلك فإن تركيز المركب الوسيط (ROH<sub>2</sub><sup>+</sup>) يمكن أن يستدل عليه من تراكيز المتفاعلات، مع الأخذ في الاعتبار قيمة ثابت الاتزان.

$$K = \frac{[\text{ROH}_2^+]}{[\text{ROH}][\text{H}^+]}$$

$$[\text{ROH}_2^+] = K [\text{ROH}][\text{H}^+]$$

$$\text{Rate} = K_2 K [\text{ROH}][\text{H}^+][\text{Br}^-]$$

ومن ضمن الطرق المتبعة لتحليل وتبسيط العبارات الحركية بهدف تسهيل استيعابها، هو ما يعرف بالحالة الثابتة (Steady state)، ولتوضيح افتراضات هذه الطريقة نأخذ التفاعل الافتراضي الآتي:



وهنا في هذا التفاعل إذا كانت C عبارة عن حالة وسطية، أو مادة نشطة وغير ثابتة، فإن تركيزها سيكون منخفضاً وبشكل مستمر، وهذا لأن معدل استهلاكها سيكون تقريباً مساوياً لمعدل تكونها، وعليه فإنه من المنطقي كتابة المعادلة الآتية:

$$K_1[\text{A}][\text{B}] = K_2[\text{C}][\text{D}] + K_{-1}[\text{C}]$$

ومنها:

$$[\text{C}] = K_1[\text{A}][\text{B}] / K_2[\text{D}] + K_{-1}$$



وبما أن الخطوة الثانية هي المحددة لسرعة التفاعل، فإن معادلة المعدل تكون كما يلي:

$$\text{Rate} = K_2 [\text{B}] [\text{A}]$$

ومن المعادلة الأولى:

$$K = \frac{[\text{B}]}{[\text{A}][\text{CN}^-]}$$

$$\therefore [\text{B}] = K [\text{A}] [\text{CN}^-]$$

وبالتعويض بقيمة [B]

$$\text{Rate} = K_2 \cdot K [\text{A}]^2 [\text{CN}^-]$$

$$\text{Rate} = K_3 [\text{A}]^2 [\text{CN}^-]$$

ومن هذه المعادلة يتضح أن هذا التفاعل من الدرجة الثالثة، علماً بأن:

$$K \cdot K_2 = K_3$$

### Isotope effects

### 6-1-3 تأثيرات النظائر

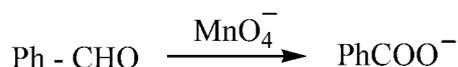
النظائر هي ذرات لنفس العنصر ولكنها تختلف في الكتلة، ولذلك فإن خواصها الكيميائية تكون مختلفة، فمثلاً تتبع النظائر نفس التفاعلات، ولكن بمعدلات أو سرعات مختلفة، وفي حالة التفاعلات المحتوية على اتران فإن موقع الاتزان قد يتغير باستخدام نظير مختلف.

إنَّ تغيير مُعدل سرعة تفاعل معين، أو تغيير موقع الاتزان لتفاعل ما نتيجة استبدال نظير بآخر تعرف بتأثير النظير (Isotope effect).

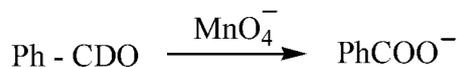
■ ■ طرق تحديد ميكانيكيات التفاعلات العضوية ■ ■

إن أكثر النظائر استخداماً في مثل هذا النوع من الدراسات هي نظائر الهيدروجين، ويرجع ذلك إلى الفروق النسبية الكبيرة بينها في الكتل، فمن المعروف أن الديوتيريوم (D) (Deuterium) له ضعف كتلة البروتيوم (H) (Protium)، أما التريتيوم (T) (Tritium) فله كتلة تعادل ثلاث أضعاف كتلة البروتيوم، ونتيجة لهذه الفروق النسبية الكبيرة فإن قيم ما يعرف بتأثير نظير الهيدروجين ستكون كبيرة أيضاً، مما يسهل عملية قياسها.

إن هذه الطريقة تعتبر من ضمن أهم الوسائل لدراسة ميكانيكيات التفاعلات العضوية، نظراً لما تقدمه من معلومات حول موقع التفاعل داخل الجزيئة، وحول تحديد ما يعرف بالخطوة البطيئة، وكمثال على ذلك نأخذ تفاعل أكسدة البنزالدهيد بواسطة محلول متعادل من البرمنجنات.



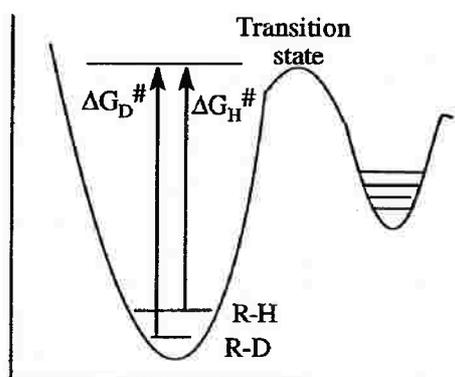
وهنا وعن طريق دراسة التأثير النظيري يمكن تحديد ما إذا كان كسر الرابطة C-H يتم خلال الخطوة البطيئة أم خلال خطوة أخرى، وبدراسة نفس التفاعل على البنزالدهيد المحتوي على الديوتيريوم في مجموعة الألهيد، وتحت نفس الظروف وجد أن الأخير يتأكسد بشكل أبطأ وبما يعادل 7.5 ضعفاً، وهذا يعني أن  $(K_H / K_D) = 7.5$ .



ومما سبق نستطيع القول أن كسر الرابطة C-H في هذا التفاعل يتم في الخطوة البطيئة، وتم استنتاج ذلك من القيمة العالية لـ  $(K_H / K_D)$ ، وفي مثل هذه الحالة يمكن القول أن هذا التفاعل يُظهر تأثير كيناتيكي نظيري أولي أو اختصاراً (تأثير نظيري أولي) (Primary Isotope Effect)، وتعكس كلمة أولي هنا، حقيقة أن

الرابطة التي يتم كسرها في التفاعل وبالتحديد في الخطوة البطيئة، هي مرتبطة مباشرة بالنظير، وليست مجاورة له، كما سيتم إيضاح ذلك لاحقاً.

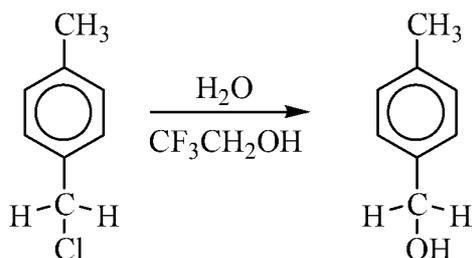
إحدى النظريات تعلق التغيير في سرعة التفاعل بتغيير النظير، إلى التغيير في طاقة التنشيط للجزيئة، إن كل رابطة C-H في الجزيئة لها اهتزاز (Vibration) خاص بها، وهذا الاهتزاز يساهم بقيمة معينة من الطاقة في الطاقة الكلية للجزيئة والتي تعرف بطاقة نقطة الصفر (Zero-point energy)، إن تغيير إحدى الروابط في الجزيئة من C-H إلى C-D مثلاً، يعني تغييراً في طاقة نقطة الصفر لهذه الجزيئة وذلك لأن طاقة اهتزاز الرابطة C-H تختلف عن طاقة اهتزاز الرابطة C-D وبالتالي فمن المتوقع أن تكون طاقة التنشيط ( $\Delta G$ ) اللازمة لتفاعل الجزيئة R-H تختلف عن تلك اللازمة لتفاعل الجزيئة R-D ، كما هو موضح في الشكل الآتي:



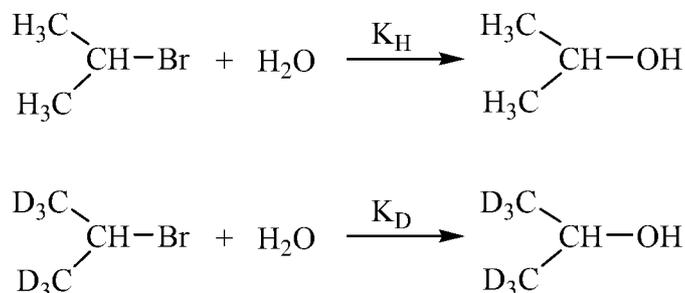
الشكل (11) يوضح اختلاف طاقات نقطة الصفر للجزيئات المحتوية على البروتيوم والديوتيريوم

يمكن أن يظهر تأثير النظير (Isotope effect) حتى ولو كانت ذرة الهيدروجين المستبدلة ليست متضمنة بشكل مباشر في التفاعل، وعادةً ما تكون قيم هذا النوع

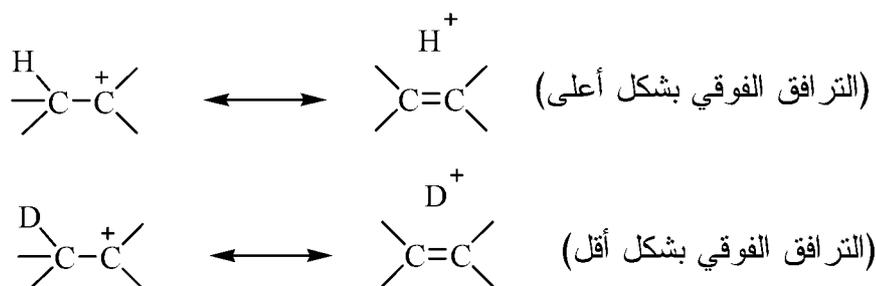
من التأثيرات النظرية، أقل من تلك الخاصة بالتأثيرات النظرية الأولية، ويعرف هذا النوع بالتأثير النظيري الحركي الثانوي (Secondary Kinetic Isotope effect) وعادةً ما تتراوح قيمه بين (0.7 - 1.5)، كما يمكن تقسيم التأثيرات النظرية الثانوية إلى عدة أنواع، اعتماداً على موقع ذرة الهيدروجين المستبدلة بالنظير بالنسبة للذرة التي يتم عليها التفاعل، ومن الأمثلة على ذلك التأثير النظيري الثانوي ألفا، وهو ما يحدث عند دراسة تأثيري النظير لتفاعل التحلل المائي للمركب P-methyl benzyl chloride تحت ظروف  $S_N^1$ ، حيث وجد أن قيمة  $K_H/K_D$  تساوي 1.3.



أما في حالة التأثير النظيري الثانوي من النوع بيتا، فيكون الاستبدال بالديوتيريوم لذرة الهيدروجين المرتبطة بالموقع بيتا بالنسبة للذرة التي يتم عليها التفاعل، ومن الأمثلة على هذه الحالة، هو تفاعل التحلل بالمذيب (Solvolysis) لبروميد الأيزوبروبيل، والذي كانت فيه قيمة  $K_H/K_D$  تساوي 1.34 .



وتُفسر قيمة  $K_H/K_D$  في هذا المثال اعتماداً على تداخلات الترافق الفوقي (Hyperconjugation)، بين ذرة الكربون التي تم الاستبدال فيها بالديوتيريوم وذرة الكربون التي يتم عليها التفاعل، والتي توجد في هذا المثال على هيئة أيون كربون موجب كمركب وسطي، فكلما زادت قوة الرابطة بين ذرة الكربون بيتا وذرة الهيدروجين (أو النظير)، قلت عملية الترافق الفوقي وبالتالي قلت سرعة التفاعل والعكس بالعكس.



### 2-3 الدراسات غير الحركية:

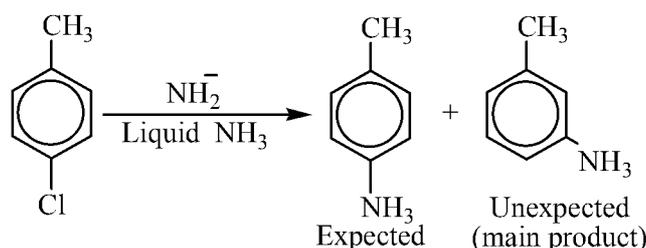
وتشمل العديد من الطرق والتجارب منها:

#### 1-2-3 فصل وتعريف المركبات الناتجة:

##### Isolation and identification of products

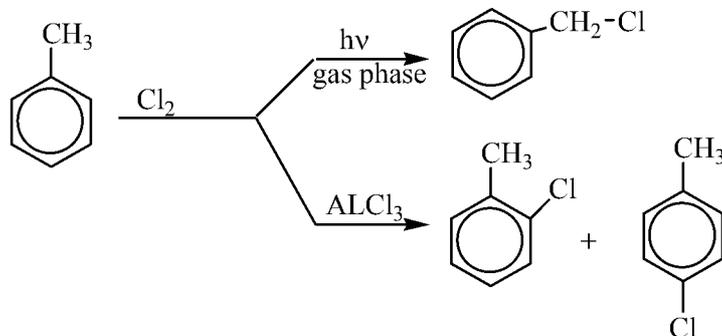
من أهم المعلومات الأساسية عن التفاعلات العضوية هي التي يتم الحصول عليها عن طريق فصل وتحديد تراكيب المركبات الناتجة، وربط هذه المعلومات مع تلك المعروفة عن المركبات الداخلة في التفاعل (Reactants)، كذلك فإنه في حالة تكون أكثر من مركب ناتج (وهذا ما يحدث في معظم التفاعلات العضوية)، فإن تحديد نسبة هذه النواتج بالإضافة إلى تراكيبها، يعطى العديد من المعلومات الهامة حول ميكانيكية التفاعل المدروس.

وكمثال، فإن تفاعل بارا كلوروتولوين مع أيون الأميد ( $\text{NH}_2^-$ ) في الأمونيا السائلة لا يعطي فقط المركب المتوقع باراتولويدين، ولكن يعطي أيضاً المركب غير المتوقع ميتاتولويدين، والذي يعتبر هنا هو الناتج الأساسي.



هنا نستطيع القول أن الناتج غير المتوقع (ميتاتولويدين)، لا يمكن أن يتكون عن طريق تفاعل استبدال الكتروفيلى أروماتي عادي، وهذا يشير إلى وجود ميكانيكية أخرى تؤدي إلى تكون ناتجين، هما مشتقي الميتا والبارا تولويدين.

كذلك من الأمثلة التي توضح أهمية تحديد المركبات الناتجة هو تفاعل كلورة (Chlorination) التولوين، حيث وجد أنه إذا تم التفاعل في الطور الغازي وفي وجود الضوء ( $h\nu$ )، فإن الناتج يكون هو البنزيل كلوريد، أما إذا تم إجراء التفاعل في الطور السائل وفي وجود حامل للهالوجين، فإن الناتج سيكون عبارة عن مشتقي الأورثو والبارا كلورتولوين، وهذا يشير وبوضوح إلى أن هناك ميكانيكية مختلفة تعمل في كل حالة.

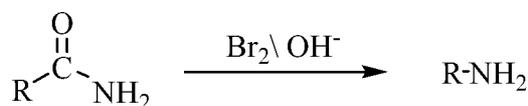


### 3-2-2 فصل والاستدلال على المركبات البينية:

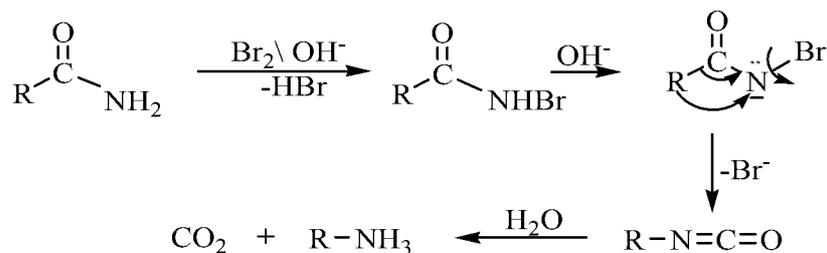
#### Isolation and testing possible intermediates

المركب البيني هو ذلك الكيان الذي يتكون من المواد المتفاعلة، وهذا الكيان يتحول في نهاية التفاعل إلى النواتج، في بعض الحالات يمكن فصل أو الاستدلال على هذه المركبات البينية، وهذا بدوره يعطي معلومات مهمة على ميكانيكية التفاعل وعلى خطوات تحول المواد المتفاعلة إلى النواتج.

وكمثال على ذلك تفاعل هوفمن (Hofmann)، والذي يتم فيه تحول الأميدات إلى أمينات، فقد أمكن في هذا التفاعل فصل كل من N-bromoamide (RCONHBr) والأيزوسيانات (Isocyanate) (R-N=C=O)، كذلك أمكن الاستدلال على وجود الأيون  $RCONBr^-$ .

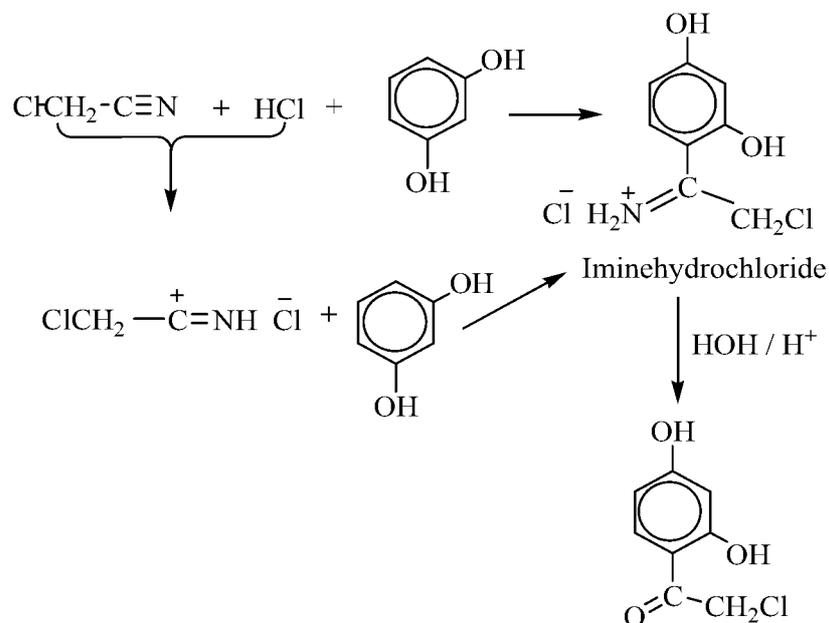


وعليه يمكن كتابة تفاعل هوفمن كالاتي:



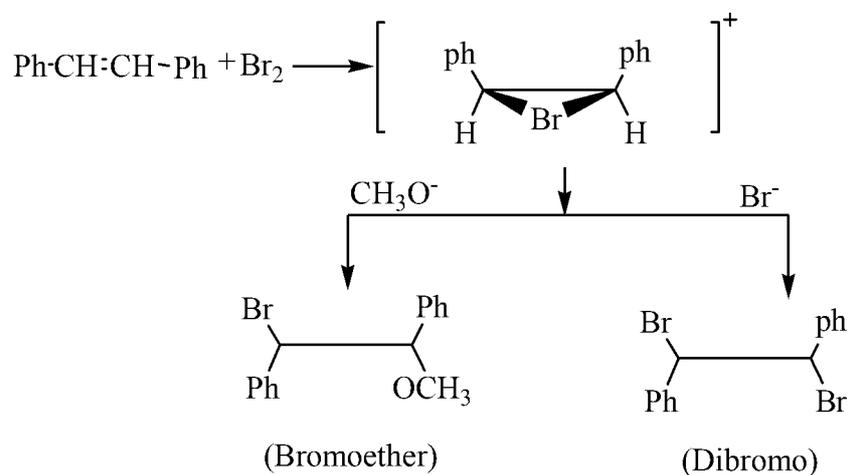
وكمثال آخر فقد أمكن إثبات وجود المركب الوسيطى كلوريد الإيمين (Imine chloride) في تفاعل (Hoesch)، والذي يحدث بين الكلوروأسييتو نيتريل (Chloro acetonitrile) والريزوسينول في وجود حمض الهيدروكلوريك، وهنا يمكن القول أن كلوريد الإيمين يتكون من تفاعل HCl مع مشتق النيتريل سابق الذكر، كذلك فإن هذا المركب الوسيطى يتحول إلى الإيمين هيدروكلوريد الناتج بتفاعله مع الريزوسينول.

■ ■ طرق تحديد ميكانيكيات التفاعلات العضوية ■ ■

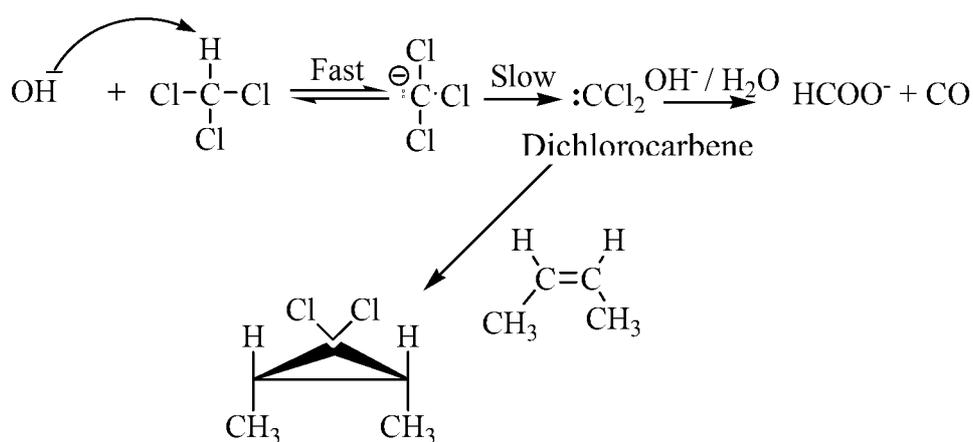


وفي بعض الأحيان يستدل على وجود المركب البيني عن طريقة اصطياده (Trapping) بواسطة كاشف معين، أو عن طريق تكون ناتج جانبي يدل على وجود هذا المركب البيني. وكمثال على ذلك إضافة البروم على الرابطة المزدوجة، والتي من المعروف أنها تتم عبر تكون مركب وسطي يعرف بأيون السيكلوبرومونيوم (Cyclobromonium ion)، إن هذا الأيون يمكن أن يتفاعل مع أيون البروميد السالب ليعطي ناتج الإضافة ثنائي البروم، أو أن يتفاعل مع أيون سالب آخر موجود في مخلوط التفاعل ليعطي ناتج آخر، فمثلاً وحيث أن هذا التفاعل عادةً ما يجرى في مذيبات قطبية مثل الميثانول فقد لوحظ أن أيون البرومونيوم الحلقي قد يتفاعل مع أيون الميتوكسيد الموجود في مخلوط التفاعل ليعطي ناتج جانبي، وكمثال على ذلك تفاعل البروم مع الأستيلين (Stilpene) في الميثانول كمذيب، فلقد ثبت تكوّن مشتق البرومو إيثر بالإضافة إلى ثنائي البروم، ويمكن تفسير تكون الإيثر من تفاعل أيون البرومونيوم الحلقي مع الميثانول.

■ ■ الفصل الثالث ■ ■



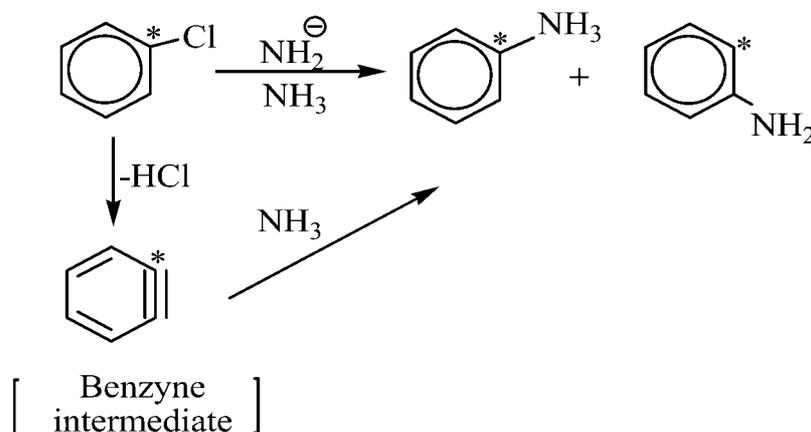
وكمثال آخر على عملية اصطياد المركب البيني نجدها في تفاعل التحلل المائي (Hydrolysis) للكلوروفورم في وجود قاعدة قوية، حيث وجد أن المركب البيني المتكون هو ثنائي كلوروكاربين (Dichlorocarbene) ( $:\text{CCl}_2$ )، والذي يمكن اصطياده باستخدام المركب الألكيني سس-2-بيوتين حيث يتفاعل الأخير مع المركب الوسيط المذكور ليعطي مشتق ثنائي كلورو سيكلوبروبان.



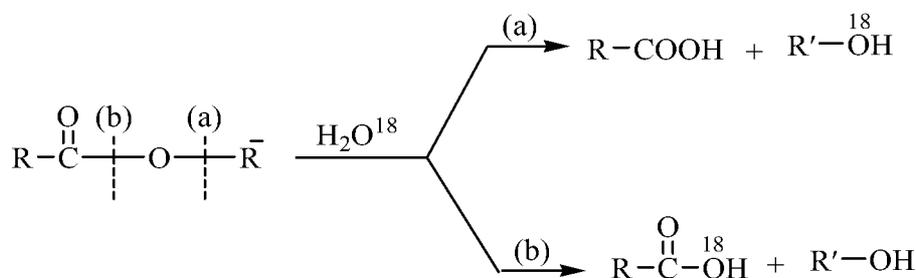
### Isotopic labeling

### 3-2-3 الوسم النظيري:

أمكن الحصول على معلومات هامة جداً عن ميكانيكيات العديد من التفاعلات، وذلك اعتماداً على استخدام جزيئات للمواد المتفاعلة تحتوي على نظائر لبعض العناصر الموجود ضمنها، فمثلاً يمكن تتبع تفاعل التحلل الأمونيومي (Ammonolysis) للكلوروبنزين، والذي تم باستخدام كلوروبنزين يحتوي على نظير الكربون، وتبين أن الأمينوبنزين الناتج تكون فيه مجموعة الأمين إما مرتبطة بذرة الكربون الموسومة نظيرياً والتي كانت مرتبطة بها ذرة الكلور، أو بذرة الكربون المجاور لها، واعتماداً على هذه المعلومات يمكن اقتراح ووضع ميكانيكية تحتوي على المركب الوسطي البنزاين (Benzyne)، كما هو موضح أدناه:



كذلك من ضمن الأمثلة التي تمت دراستها بالوسم النظيري هو تفاعل التحلل المائي للاسترات.

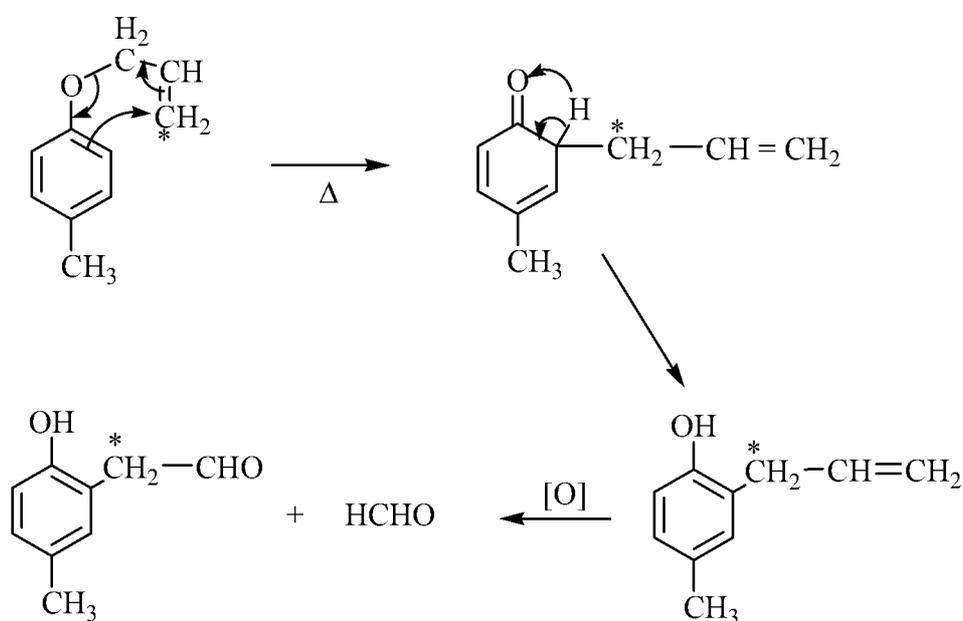
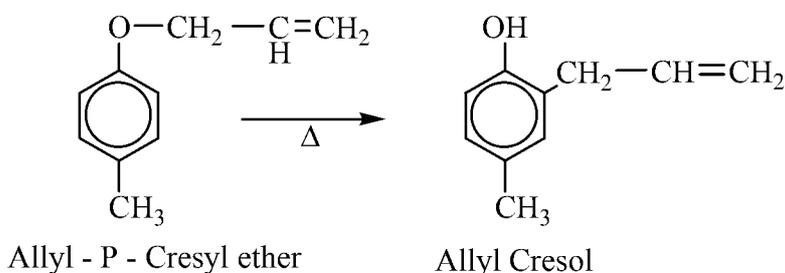


في تفاعلات التحلل المائي للاسترات والتي ينتج عنها أحماض كربوكسيلية وكحولات، فإنه يمكن نظرياً أن يحدث كسر للرابطة إما بين مجموعة الأسيل والأكسجين (الكسر b)، أو كسر الرابطة بين مجموعة الألكيل والأكسجين (الكسر a) وفي كلا الحالتين يكون الناتج هو حمض كربوكسيلي وكحول.

ومن دراسة هذا التفاعل باستخدام ماء يحتوي على نظير الأكسجين ( $\text{O}^{18}$ ) تبين أن معظم الاسترات تُنتج أحماضاً تحتوي على نظير الأكسجين ( $\text{O}^{18}$ )، وهذا يدل على أن المسار b هو الذي يحدث عملياً.

كذلك أمكن وضع ميكانيكية للتفاعل المعروف بتعدل كلايزن أو (إعادة ترتيب كلايزن) (Claisen rearrangement)، بناءً على الدراسات التي أُجريت باستخدام النظائر، حيث أُجري التفاعل على المركب Allyl-P-cresyl ether الموسوم نظرياً عند ذرة الكربون ألفا، وعند إجراء عملية أكسدة للمركب الناتج (Allyl cresol) لوحظ أن الفورمالدهيد الناتج لا يحتوي على نظير الكربون، وأن الناتج الرئيسي وهو المشتق الألدهيدي للباراكريسول يحتوي على نظير الكربون (ذرة الكربون الموسومة نظرياً)، وعلى هذا الأساس أمكن وضع الميكانيكية الآتية:

■ طرق تحديد ميكانيكيات التفاعلات العضوية ■



**Stereochemical studies**

**4-2-3 الدراسات الفراغية:**

في الكثير من الأحيان تساعد الدراسات الفراغية للمركبات الداخلة في التفاعل والمركبات الناتجة منه على توقع ميكانيكية معينة واستبعاد أخرى.

ومن الأمثلة المعروفة والتي أُعتمدَ على الدراسات الفراغية لتحديد ميكانيكية التفاعل فيها، هو تفاعل إضافة البروم على الرابطة المزدوجة، مثلما يحدث في حالة إضافة البروم إلى السيكلوبنتين، حيث وجد أن هذا التفاعل يُعطي فقط ترانس

